



## 〔17〕发明专利申请公开说明书

〔21〕申请号 89106253.3

〔51〕Int.Cl<sup>5</sup>

C08G 8/10

〔43〕公开日 1990年7月18日

〔22〕申请日 89.11.10

〔71〕申请人 国营山东化工厂

地址 山东省济南市天桥区新城庄一村 250033

〔72〕发明人 陈常祥 刘洪亭 孙殿华

IPC: C08C 8/28 C08L 61/06

分类号 C08F 3/09 B41M 5/10

说明书页数: 11 财务页数:

〔54〕发明名称 树脂型显色材料及制备

〔57〕摘要

本发明公开了树脂型显色材料及其制备方法。树脂型显色材料是以酚、醛为基材通过缩合反应的生成物，或生成物加入金属化合物改性的显色树脂。其特征是热塑性固态树脂，软化点50—180℃，与无色染料接触时具有优良的显色性能——显色密度高，显色后耐光、耐水、耐溶剂、显色牢度好。其制备特征在于对位取代酚与过量醛先生成初级对位取代酚醛树脂，然后再加入多官能度酚，反应生成对位取代酚——多官能度酚/醛树脂。其改性方法是加入多价金属化合物生成金属——树脂螯合物。本发明的显色材料经细碎、研磨、乳化等制成稳定的分散体系。显色剂后，应用于压敏复写纸显色涂料。

(BJ)第1页

1. 一种显色树脂，其特征在于式

式(I)的酚：多官能度酚=1.0:1.0-3.0

的酚一种及组合与多官能度酚如苯酚、间苯二酚等一种及组合，与醛类如甲醛、多聚甲醛等通过缩合反应得到热塑性固态显色酚醛树脂。缩合反应的摩尔比为：

式(I)的酚：多官能度酚=1.0:1.0-3.0

[式(I)的酚+多官能度酚]: 醛=1.0:1.0-3.0

其中式(I)中的R代表1-12个碳原子的烷基或环烷基，或1-12个碳原子的芳基或代表卤原子等对位取代基团。

2. 根据权利要求1的显色树脂，其特征还在下

分子量，200-3000

软化点(℃)50-180

显色密度，不小于0.50。

3. 显色树脂的制备特征在于将式(I)的酚一种及组合与醛一起加入反应器中，在催化剂存在条件下，温度80-120℃反应0.5-1.0小时，然后在酸性条件下加入多官能度酚，再在同样条件下反应0.5-1.0小时，然后脱水，当温度回升到130-200℃时，得到棕黄色显色树脂。

4. 一种改性显色树脂，其特征是向显色树脂中加入多价金属化合物如苯甲酸锌等，在一切可以形成金属盐的条件下，生成一种金属-树脂复合物。金属化合物用量不超过树脂量的6%。

5. 一种显色树脂混合物，其特征在于下列组份：

a. 显色树脂或改性显色树脂的一种及组合。

b. 酚、酚类衍生物的一种及组合，或是一种助显色物质。如苯甲酸等。

此混合物的组成比例根据混合物显色性能及耐氧化性能的需要确定。

# 说 明 书

## 树酯型显色材料及制备

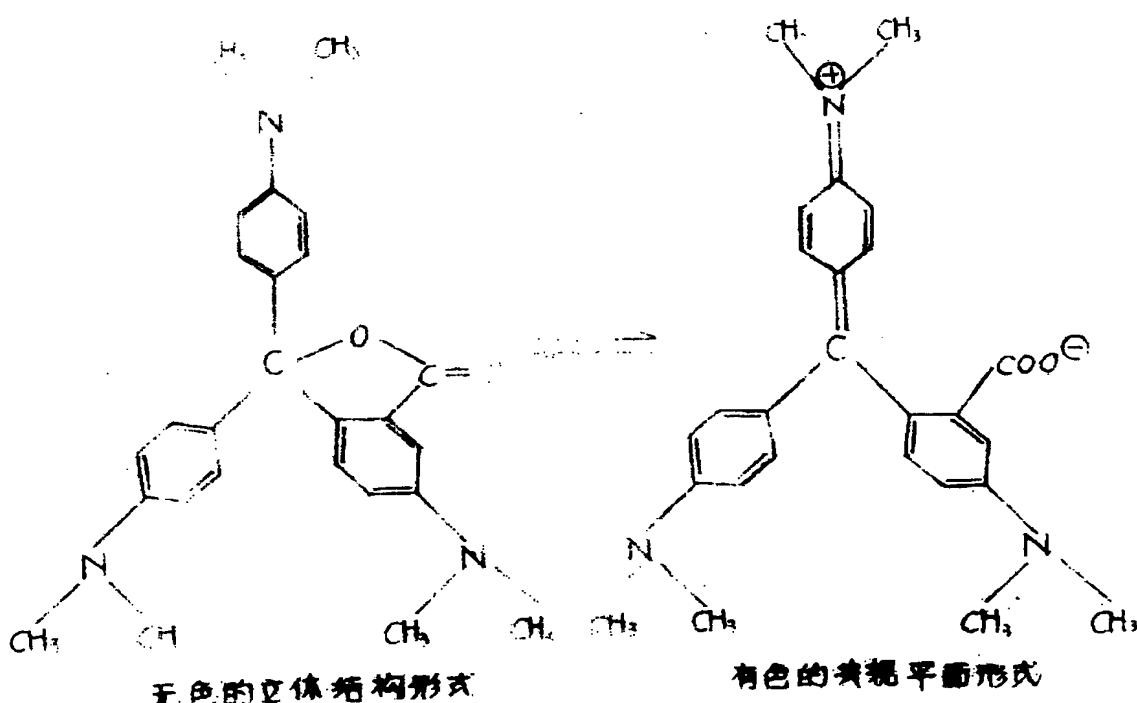
本发明属于压敏复写纸用显色剂的显色材料。

目前国内压敏复写纸用显色剂的显色材料主要为活性白土型，不仅显色密度低，而且显色速度慢，特别是显色后的色牢度不好。涂布量大( $6-8\text{g/m}^2$ )，耐光、耐水、耐溶剂性能较差，使压敏复写纸的使用受到限制。

本发明的目的在于克服上述活性白土型显色材料的不足，为树酯型显色剂提供显色性能和贮存性能优良的显色材料及其制备方法。

本发明的显色材料显色机理如下：

树酯型显色材料的显色是通过树酯与无色染料如CVL间的溶解和吸收，使染料中的羟基同无色染料发生电子转移—— $\text{SP}^3$ 到 $\text{SP}^2$ 杂化，无色染料由无色的立体结构转变成有色的平面共轭体系。



其中本发明显色材料所需的羟基主要由式：

式(1)所示：

的酚和多官能度酚所提供，其中式(1)中的R可代表1—12个碳原子的烷基或环烷基、6—12个碳原子的芳基，或卤原子等对位取代基团。本发明所推荐的式(1)的酚为，辛基酚、叔丁酚、苯基苯酚等。另外对位取代酚还能够提高显色树脂的抗氧化能力，使树脂在憎水溶剂(其中溶有无色染料)中的溶解度和溶解速度增加，从而保证了显色树脂较快的显色速度和优秀的耐氧化性能。多官能度酚是指分子中苯环上有三个或三个以上反应官能度的酚。本发明所推荐的多官能度酚为苯酚等。它能够使本发明的显色树脂具有较高的显色密度，但由于其耐氧化性能差，所以在缩合反应中的摩尔数不应超过式(1)酚摩尔数的3倍，最佳为0.5—1.5倍。同酚反应的醛主要为甲醛或能够在本发明缩合反应条件下产生甲醛的物质，如多聚甲醛等。其用量为酚摩尔数的0.8—1.0倍，若用量大于酚量的1.0倍，则缩合反应得到的显色树脂分子间会产生交联，从而阻碍了树脂与无色染料间电子的转移，使显色速度变慢，显色密度降低，并且这样的树脂也难于制成一种较细的树脂乳液。

本发明显色树脂的制备是使反应活性较低的酚如式(1)中的辛基酚等，在催化剂存在条件下先与过量的醛反应0.5—8小时，然后在酸性条件下加入多官能度酚如苯酚等，再反应0.5—8小时。若以上两种酚同时与醛进行缩合反应，则生成树脂的分子量分布范围较宽，其中包括分子量大于3000的树脂分子和未反应的对位取代酚单体，得到的树脂软化点低，难于制成一种稳定的树脂乳液——显色剂，而且显色性能差。具有良好显色性能的树脂分子量分布范围为200—3000，最佳为300—1500。缩合反应一般用水作为反应介质，反应是在回流状态下进行的。但有时也采用溶剂如苯等作为反应介质，反应温度为80—120℃。缩合反应所用的催化剂一般为酸或酸性物质，最好为具有还原性的酸，如盐酸、草酸等，一般不使用碱和具有强氧化性的酸。反应结束后应除去其中的反应介质，如真空脱水等，脱水回升温度为130—280℃。

根据上述制备方法得到的显色树脂，可改性生成一种多价金属——树脂螯合物，此螯合物的显色性能及耐氧化性能更加优秀，这是由多价金属与显色树脂间的协同效应产生的。其改性方法是向显色树脂中加入多价金属化合物，在一切可形成金属盐的

条件下(如高温等)生成复合物。这种改性的显色树脂——复合物，同未改性的显色树脂在物理性质上没有多大变化。其中常使用的金属化合物有：多价金属的氯化物、氢氧化物、碳酸盐、磷酸盐、水杨酸盐、苯甲酸盐、丙酸盐、醋酸盐等，多价金属有锌、铝、镁、钙、铁等。金属化合物的加入量不超过树脂重量的6%，最佳为0.1—4%。

显色树脂或改性显色树脂中加入显色物质或能起改进显色性能的助显色材料，得到一种显色混合物。这一类的显色物质包括固态酚及酚的衍生物，如对——辛基酚、叔丁酚、双酚A、烷基水杨酸锌等。其混合比例可按显色物质与显色树脂或改性显色树脂的显色性能与耐氧化性能而定，如按质量份数50份的辛基酚—苯酚/甲醛树脂与5份的对——辛基酚锌混合后得到的显色混合物在显色速度上有所提高。一般地，一种显色速度慢而显色密度高的显色材料与一种显色速度快而显色密度低的显色材料相混合，得到的混合物显色性能优良。助显色材料主要是指能使显色速度加快、显色密度提高和使显色更加稳定的材料。这种材料主要有一些酸及酸性物质(可作为催化剂使用)、氢氧化物等，如氢氧化锌、氢氧化镁、烷基水杨酸、苯甲酸等，另外还包括一些金属的氧化物，如氧化锌、氧化铝、氧化镁等。

本发明显色材料的显色密度高、显色速度快、颜色鲜艳、显色牢度好，并且易于制成一种较细(粒度1—4微米)的显色剂，单位面积的涂布量少( $2-4\text{g}/\text{m}^2$ )。其耐光、耐水、耐溶剂性能也有所提高。

### 实施例

将2mol熔化的对—叔丁酚和4mol36%的甲醛加入带有回流装置的反应器中加热，然后加入3.8g36%的盐酸，在回流状态下反应3小时，然后加入2.4mol苯酚，在同样条件下反应2.5小时，真空脱水，回升温度到160℃时，得到浅棕色叔丁酚—苯酚/甲醛树脂556g。

### 实施例

将2mol熔化的对—特辛基酚和3.3mol36%的甲醛一起加入带有回流装置的反应器

中加热，然后加入36%的盐酸7.5g，苯甲酸14g，在回流状态下反应4小时，然后加入苯酚1.6mol，在以上反应条件下再反应3小时，抽空脱水。回升温度达到165℃时，加入对—特辛基酚55g，混合均匀后得到黄色辛基酚—苯酚/甲醒树脂与辛基酚的混合物632g。

### 实 施 例 3

将2mol熔化的苯基苯酚和1.9mol36%的甲醛一起加入带有回流装置的反应器中加热，然后加入36%的盐酸8.0g，在回流状态下反应4.5小时，真空脱水，回升温度为160℃时，加入苯甲酸锌16g，并在此温度下保温1小时，得到一线黄色体—苯基苯酚/甲醒树脂混合物326g。

实施例1—实施例3得到的显色材料的性能如下

实施例	软化点(℃)	耐氧化性	显色密度	
			蓝	黑
1	92	较好	0.24	0.69
2	71	好	0.23	0.71
3	42	好	0.38	0.70